



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 41 923 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 41 923.5
㉔ Anmeldetag: 10. 11. 95
㉕ Offenlegungstag: 15. 5. 97

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 09 J 175/04
C 09 J 123/08
C 09 J 131/04
C 09 J 133/04
C 09 J 7/00
C 09 J 5/06
B 23 K 35/362
B 23 K 35/24
// (C09J 175/04,
123:08,131:04,133:04,
109:00,163:00)C09J
175/16,C08J 3/24,
3/28

DE 195 41 923 A 1

⑦1 Anmelder:
Sika Werke GmbH, 04129 Leipzig, DE

⑦2 Erfinder:
Kaps, Rainer, Dr., 04109 Leipzig, DE; Möckel, Peter,
Dr., 04469 Lützschena, DE; Koch, Karlheinz, 06110
Halle, DE; Schnellenberger, Michael, Dipl.-Chem.,
04277 Leipzig, DE; Sonntag, Kay, Dipl.-Chem., 04329
Leipzig, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:

DE 36 24 629 C2
DE 31 40 884 C2
DE-AS 10 05 666
DE 44 22 338 A1
DE 43 42 098 A1
DE 43 15 191 A1
DE 40 17 145 A1

DE 39 40 273 A1
DE 39 32 546 A1
DE 39 16 932 A1
DE 39 15 424 A1
DD 2 80 543
US 30 84 426
EP 03 51 047 A2

HINDERWADNER, R.: Coating, 1992, H.3, S.89-93 =
Derwent Abstract 90-167494/22;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Reaktive Heißschmelz-Klebefolie

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Heißschmelzklebefolie auf Basis von Polyurethan-Ethylenvinylacetatcopolymer Mischpolymeren mit universellen Klebeeigenschaften, welche durch Zumischung von Estern mehrwertiger Alkohole mit PU-Acrylsäureverbindungen oder Estern mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäureverbindungen, wahlweise auch unter Zusatz von UV-Sensibilisatoren reaktive Eigenschaften erhalten, wodurch sie wahlweise Temperaturen von 160°C, durch Elektronenstrahl oder UV-Bestrahlung aktiviert und damit nachvernetzt werden können.
Der Einsatz erfolgt überall dort, wo aus fertigungstechnischen oder materialbedingten Gründen bei niedrigen Temperaturen gefügt werden soll und danach hochtemperaturstabile Klebeverbindungen mit Wärmestandfestigkeiten > 220°C erforderlich sind.

DE 195 41 923 A 1

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung dient zur Verklebung ausgewählter Werkstoffe mittels thermoplastischer Heißschmelzklebefolien, welche bei niedrigeren Fügetemperaturen von ca. 100°C bei kurzer Fügedauer gefügt werden können und eine bei 140–160°C beginnende thermische, UV- oder elektronenstrahlinitiierte Nachvernetzung des Klebstoffes bis zur Elastomerphase ermöglichen, womit eine Wärmestandfestigkeit von > 200°C erreicht werden kann.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der Einsatz thermoplastischer Heißschmelzklebefolien wird seit vielen Jahren praktiziert, wobei den Klebstoffen der Nachteil anhaftet, daß sie stets bei der Temperatur gefügt werden müssen, bei welcher auch ihre Wärmestandfestigkeit endet. Versuche mit zugemischten verkappten Isocyanaten (siehe hierzu Patentschrift DD 280 542) erbrachten nicht den gewünschten Erfolg, da bei der Herstellung auf Chill-roll-Anlagen im Extruder bereits die thermische Zersetzung der verkappten Isocyanate beginnt und fernerhin beim Fügeprozeß freigesetztes Wasser und CO₂ nachteilig auf die Verklebung einwirkt.

Weitere Schweißhilfsmittel werden in den folgenden Patent- und Offenlegungsschriften beschrieben: DE-PS 10 78 763, DE-OS 14 79 023, DE-AS 21 16 092, DE-AS 19 03 667, DE-OS 19 13 209 und DE-OS 19 29 352, DE-OS 24 12 101, DE-OS 29 10 741, DE-OS 25 40 667, DE-OS 14 79 491 sowie für vernetzende Systeme die DE-OS 15 94 118, DE-OS 22 28 975, DE-OS 22 37 674, DE-OS 24 01 320 und JP 50 04 318.

Durch Polymerblends mit hoher Adhäsivität zu allen als problematisch eingestuften meist unpolaren Oberflächen kann zwar die Haftung zu diesen Werkstoffen verbessert, aber die meist geforderte Wärmestandfestigkeit nicht erhöht werden (siehe hierzu Patentschrift DD 2 85 677).

Die Anwender von Klebstoffen müssen daher nach wie vor bei der Verklebung der Fügepartner meist auf reaktive 2 oder 3 Komponenten PU-Acrylat- oder Epoxidharzklebstoffe zurückgreifen, deren Handlingsnachteile der Fachwelt hinlänglich bekannt sind, weshalb insbesondere in der Elektronik, wo Retention von Lösungsmitteln, Verunreinigungen an Schwermetallen und Monomeren nachteilig auf die sensiblen Bauteilkomponenten einwirken können, zunehmend leicht zu handhabende Heißschmelzklebersysteme bevorzugt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein reaktives System in Granulatform mit optimalen Hafteigenschaften an allen Werkstoffen so aufzubauen, daß eine thermische Nachvernetzung mittels physikalischer Wirkprinzipien möglich ist, ohne daß diese Reaktion bereits beim Granulierungs- oder Folienextrusionsprozeß einsetzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine reaktive Heißschmelzklebefolie zu entwickeln, deren reaktive

Komponente bei Einwirkung physikalisch aktivierender Methoden thermolytisch, hochreaktive, möglichst sterisch dreidimensional wirksam mit den Komponenten einer PU-EVA-Polymermischung reagiert, ohne bereits in dem Extrusionsmischprozeß zur Granulatfertigung und dem Extrusionsprozeß der Folienherstellung wirksam zu werden. Hierbei galt es, die als optimal für das Klebeverhalten für Metalle und fast ausnahmslos alle Kunststoffe bereits vorhandenen Heißschmelzpolymerblends auf Basis von hochvernetzten Polyurethanen im Gemisch mit Harzen, Stabilisatoren und Ethylenvinylacetatcopolymeren bekannten Polymerblends als Basissystem zu verwenden und mit diesem nicht reaktiven Systemen reaktive Komponenten freizusetzen, welche geringfügig oberhalb der Extrusionstemperaturen entstehen und ihre Aktivierungsenergie für die angestrebte Vernetzung aller Komponenten oberhalb der Extrusionstemperatur erreichen und untereinander in dreidimensionaler Struktur vernetzen, indem ein bei den gewählten Härtetemperaturen thermolytisch zerfallender Härter durch freigesetzte Radikale und reaktivierte Doppelbindungen mit den Spaltprodukten des Polymergemisches eine dreidimensionale hochvernetzte, sterisch die Temperaturstabilität begünstigende Polymerisation bewirkt. Die angestrebte Reaktionstemperatur sollte zwischen 150–160°C liegen und bei einer Reaktionszeit von 2–6 Stunden die Endwerte der Wärmestandfestigkeit von 200°C erreichen, ohne dabei die guten Hafteigenschaften des Polymergemisches an den bisher damit verklebbaren Oberflächen zu verlieren.

Wie nun überraschender Weise getunden wurde, lassen ab Temperaturen von 150–160°C, die ausgewählten, zugesetzten hochmolekularen Ester auf Basis von Pentaerythrit-PU-Acrylatsystemen kurzfristig beim Zerfallsprozeß isocyanathaltige Spaltprodukte dreidimensional wirksamer Reaktanten und reaktive Acrylate entstehen, welche eine so hohe Reaktivität, bei normalerweise für Isocyanate und Acrylate unüblichen Reaktionstemperaturen besitzen, daß völlig unerwartet auch voll vernetzte PU-Systeme und Ethylenvinylacetatcopolymere reagieren, letzteres vermutlich begünstigt auch durch teilweise entstehende thermolytische Spaltprodukte der Polymeren und katalytische Nebeneffekte sowie Zersetzungsprodukte des Acrylators, die miteinander die Vernetzung zu hochtemperaturstabilen Polymergemischen sterisch so günstig ablaufen lassen, daß der gesamte Prozeß somit zu einer höheren Vernetzungsstufe führt, indem die in statu nascendi vorhandenen thermisch aktivierten Komponenten zu einem einheitlichen komplexen Elastomer polymerisieren. Gleichmaßen unerwartet reagieren Acrylsäureester speziell auf Basis von Pentaerythrit, deren thermolytisch freigesetzte, hochreaktive radikalischen Monomeren vermutlich auch direkt mit dem teilweise entstehenden Spaltprodukten der Heißschmelzkleberkomponenten oder niedermolekularen Anteilen der Polymermischung mit wirksamen funktionellen Gruppen eine direkte Vernetzung mit den Acrylaten ermöglichen. Ebenso unerwartet läßt sich die Reaktion mit den beschriebenen Acrylatharzen mit UV-Excimerstrahlern aktivieren, wenn UV-Sensibilisatoren dem Polymerblend zugesetzt werden.

Anwendbarkeit der Erfindung

Die Bestrebung der Industrie geht seit langem dahin, Heißschmelzklebstoffe mit geringer Fügetemperatur und zugleich hoher Wärmestandfestigkeit verfügbar zu

haben. Dieser chemisch-physikalische Widerspruch läßt sich nur durch nachvernetzende Systeme beseitigen. Leider weisen aber Heißschmelzsysteme nur geringe chemische Reaktivität aus, da sie hohe thermische Beanspruchung verkraften und demgemäß chemisch stabil sein müssen. Die Wärmestandfestigkeit wird überall in Verklebungen gefordert, wo gefügte Objekte hoher Temperaturbelastung ausgesetzt werden, jedoch im Fügeprozeß aus technisch-technologischer Sicht speziell auch häufig aus Sicht der Fertigungsgeschwindigkeit und unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten die Fügepartner nur bei Temperaturen von 100 max. 120°C verbunden werden können und nur durch Nachvernetzung eine höhere als die zur Fertigung mögliche Wärmestabilität erreicht werden kann. Eine Auswahl oder Eingrenzung auf spezielle Anwenderbereiche schließt sich aus, da dem Fachmann hinlänglich bekannt ist, wie vielfältig heute in der industriellen Massenfertigung der Einsatz schneller und ökologisch verträglicher Klebesysteme um sich gegriffen hat und die technologischen Prozesse beherrscht. Die Forderung nach thermisch hoch belastbaren Klebeverbindungen dominiert heute besonders in der Elektronik und dem Automobilbau sowie in allen modernen Fertigungs- und Anwendungsbereichen wo Kleben zum Stand der Technik gehört und seit vielen Jahren praktiziert wird.

Vorteile gegenüber dem Stand der Technik

Vernetzende Systeme mit hohen Wärmestandfestigkeiten werden heute im wesentlichen auf Basis von Epoxidharzen, Acrylaten und Polyurethanen hergestellt, wobei eine thermische Stabilität bis 300°C erreicht wird. Bei Verwendung von Heißschmelzklebefolien wird grundsätzlich bis heute generell nur eine Wärmefestigkeit der Verklebung erreicht, die um etwa 20°C unterhalb der Schmelz- und Fügetemperatur der angebotenen Systeme liegt, womit der Einsatz- und Anwendungsbereich verständlicherweise stark eingeschränkt ist, zumal grundsätzlich bei höheren Fügetemperaturen ein großes Problem der Wärmeeinbringung in die Fügezone bzw. den Klebstoff besteht.

Durch Einsatz niedrigschmelzender Klebefolien mit reaktiver Komponente können alle die genannten Nachteile durch Nachhärtung beseitigt und die erwünschte Wärmestandfestigkeit, welche zwischen der Fügetemperatur und einer maximalen, für Heißschmelzfolien bisher nicht erreichten Wärmestandtemperatur von 270°C liegt, eingestellt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zur Erhöhung der Wärmestandfestigkeit von Polyurethan (PU) oder PU-Ethylvinylacetatcopolymergemischen, welche Thermostabilitäten von ca. 100°C aufweisen werden durch Zugabe von Estern des Pentaerythrit vorzugsweise Umsetzungsprodukte mit Tri- und Tetra-Acrylaten mit hohem Anteil an ungesättigten Acrylaten und reaktiven Hydroxylresten im Mischextruder homogene Granulate hergestellt, welche bei thermischer Nachvernetzung im Temperaturbereich von 150–190°C nach 2–6 Stunden zu Elastomeren mit Wärmestandfestigkeiten von max. 270°C vernetzen.

Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 werden dem Polymerblend zusätzlich UV-sensibilisierende Aktivatoren zugesetzt, um die Reaktionen mit auf die Mischung abgestimmten Frequenzen von UV-Eximerstrahlen aktivieren zu können.

Patentansprüche

1. Reaktives thermoplastisches Schweißhilfsmittel vorzugsweise in Folienform auf Basis bekannter Harz-/Polyurethan-/Ethylvinylacetatcopolymer-Gemische **dadurch gekennzeichnet**, daß dem System wahlweise ein reaktives Acrylat, Polybutadienharz, Epoxidharz oder beliebig anderes reaktivierbares bzw. noch reaktives Prepolymer gegebenfalls inklusive zugehöriger thermostabiler Beschleuniger zugemischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß durch Einsatz thermolytisch spaltbarer Harzsysteme, welche unterhalb der Reaktionstemperatur in der Extrusionsphase nicht reagieren und ihre Auswahl und Aktivierungsparameter so gewählt werden, daß sie nur oberhalb von entweder ab 160°C bei Temperaturnachhärtung oder UV-Licht oder Elektronenstrahleinwirkung bis in den elastomeren Zustand vernetzt werden können.
2. Heißschmelzklebstoff gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Acrylat eine Ester-Polyurethan Gruppierung enthält, welche bei thermischer Zersetzung reaktive Isocyanatgruppen bildet, die zur Vernetzung der Polymerkomponenten beiträgt.
3. Heißschmelzklebstoff gemäß Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß dem Polymergemisch ein Photosensibilisator und ein thermostabiles Peroxid zugegeben werden, die durch eine Bestrahlung bei Wellenlängen zwischen 200 und 600 nm oder Elektronenstrahlung eine chemische Aktivierung bewirken.
4. Heißschmelzklebstoff gemäß Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß eine Vernetzung durch Elektronenstrahl-Behandlung im Bereich von 20–200 kGy bei Durchlaufgeschwindigkeit von 0,1–2,2 m/min ermöglicht wird.
5. Heißschmelzklebstoff gemäß Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Nachvernetzung durch eine thermische Behandlung kombiniert mit Elektronenstrahlvernetzung realisiert wird.

- Leerseite -